

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-111048

(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 4 月 28 日

| (51) Int. Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|----------------------------|------|--------|------------|--------|
| C08L 9/02 | LBT | | C08L 9/02 | LBT |
| C08K 7/02 | KDW | | C08K 7/02 | KDW |
| C08L 77/00 | LQR | | C08L 77/00 | LQR |
| C09K 3/10 | | | C09K 3/10 | Z |

E

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-267039

(22) 出願日 平成 7 年 (1995) 10 月 16 日

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 33 号

(72) 発明者 栗林 秀行

茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式
会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物およびジョイントシート

(57) 【要約】

【課題】 基材繊維として石綿を用いないで耐熱性および耐水蒸気性が改良されたゴム組成物およびジョイントシートを提供すること。

【解決手段】 ゴム成分、基材繊維、充填剤およびゴム薬品を主成分として含むゴム組成物であって、該ゴム成分はニトリルゴムおよび水素化ニトリルゴムを必須成分として含み、それらの配合量の合計が 10～25 重量%

(ただし、ゴム組成物の成分の重量%とは、溶剤を用いる場合は、溶剤量を除外して表されるものと定義する。) であることを特徴とするゴム組成物および該ゴム組成物を成形してなるジョイントシート。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ゴム成分、基材繊維、充填剤およびゴム薬品を主成分として含むゴム組成物であって、該ゴム成分はニトリルゴムおよび水素化ニトリルゴムを必須成分として含み、それらの配合量の合計が 10～25 重量%

(ただし、ゴム組成物の成分の重量%とは、溶剤を用いる場合は、溶剤量を除外して表されるものと定義する。)であることを特徴とするゴム組成物。

【請求項 2】 水素化ニトリルゴムの配合量が 3～15 重量%であることを特徴とする請求項 1 記載のゴム組成物。

【請求項 3】 水素化ニトリルゴムの配合量が 3～15 重量%であって、ゴム薬品としてアミン系の老化防止剤を 1～3 重量%配合してなることを特徴とする請求項 1 項記載のゴム組成物。

【請求項 4】 基材繊維が、芳香族ポリアミド繊維または芳香族ポリアミド繊維から得られるパルプであることを特徴とする請求項 1 記載のゴム組成物。

【請求項 5】 請求項 1 記載のゴム組成物を成形してなることを特徴とするジョイントシート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ゴム組成物および該ゴム組成物を成形してなるジョイントシートに関する。さらに詳しくは、ゴム組成物および自動車や化学工業などの産業分野で用いられる各種の産業機械、装置などに利用されているガスケットの基材に用いられるジョイントシートに関する。

【0002】

【従来の技術】 石綿の人体に及ぼす有害性の問題から、石綿を用いない非石綿系のガスケットの開発が進められてきている。非石綿系のガスケットは、5～20 重量%のゴム成分、5～40 重量%の基材繊維、40～70 重量%の充填剤および 1～5 重量%のゴム薬品を主成分として含むゴム組成物を成形してなるジョイントシートを基材としていることが知られている。

【0003】 非石綿系のガスケットに用いられるジョイントシートの基材繊維としては、岩綿、ガラス繊維、炭素繊維、セラミック繊維、ウォラストナイトなどの無機繊維およびポリアクリロニトリル繊維、セルロース繊維、芳香族ポリアミド繊維、芳香族ポリアミド繊維から得られるパルプ、フェノール繊維などの有機繊維が知られ、これらの繊維は単独で、或いは 2 種以上を混合して使用されている。

【0004】 そして、芳香族ポリアミド繊維から得られるパルプ (以下、芳香族ポリアミドパルプということがある。) を基材繊維として使用した場合、比較的高強度のジョイントシートが得られることから、芳香族ポリアミドパルプが非石綿系のジョイントシートの主要な基材繊維となってきた。

【0005】 芳香族ポリアミドパルプを基材繊維として用いたジョイントシートで、高強度のものが得られる理由としては、芳香族ポリアミドパルプが高度にフィブリル化した構造をとっていて、これらがジョイントシートの強度を高めるためと考えられている。

【0006】 しかし、従来の非石綿系のガスケットは、石綿を用いたガスケットと比べると耐熱性および耐水蒸気性に劣るという欠点を有しており、これらの性質を改良する目的で、繊維化が可能なフッ素樹脂パウダーを配合してジョイントシートを製造する方法 (特開平 3-199777 号公報)、ゴム成分としてエチレンプロピレンゴムと高飽和ニトリルゴムを併用してジョイントシートを製造する方法 (特開平 4-359987 号公報) などが開示されているが、さらに耐熱性および耐水蒸気性に優れたゴム組成物およびジョイントシートの開発が待たれていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、基材繊維として石綿を用いないで、耐熱性および耐水蒸気性が改良されたゴム組成物およびジョイントシートを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記の目的を達成すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。本発明は、ゴム成分、基材繊維、充填剤およびゴム薬品を主成分として含むゴム組成物であって、該ゴム成分はニトリルゴムおよび水素化ニトリルゴムを必須成分として含み、それらの配合量の合計が 10～25 重量% (ただし、ゴム組成物の成分の重量%とは、溶剤を用いる場合は、溶剤量を除外して表されるものと定義する。) であるゴム組成物に係るものである。

【0009】 また、本発明は、前記ゴム組成物を成形してなるジョイントシートに係るものである。以下、本発明を詳細に説明する。

【0010】

【発明の実施の形態】 本発明のゴム組成物およびジョイントシートでは、ゴム成分として、ニトリルゴムおよび水素化ニトリルゴムを必須成分として併用することの特徴とする。また、ゴム成分として、必要に応じて他種のゴムを適宜配合することもできる。原料のニトリルゴムおよび水素化ニトリルゴムとしては、固形のゴムが好ましく用いられるが、ラテックス状のゴムを用いることも可能である。

【0011】 ニトリルゴム単独では、耐熱性および耐水蒸気性に優れたゴム組成物およびジョイントシートが得られない。また、水素化ニトリルゴム単独では、例えば、ジョイントシート用コンパウンドの製造において一般に用いられるトルエンなどの有機溶剤に対する溶解性が劣り、均質で強度の高いジョイントシートが作り難いためである。

【0012】本発明のゴム組成物中のニトリルゴムおよび水素化ニトリルゴムの配合量の合計は、10～25重量%、好ましくは15～20重量%の範囲である。ニトリルゴムおよび水素化ニトリルゴムの配合量の合計が10重量%未満では、強度の高いシートが出し難く、また、25重量%を越えると、カレンダーロールによるシーティング性が悪くなる。また、本発明のゴム組成物中のゴム成分の総量は10～40重量%の範囲であることが好ましい。

【0013】なお、本発明においてゴム組成物の各成分の重量%とは、ジョイントシート用コンパウンドなど加工の工程で溶剤を用いるゴム組成物の場合においては、加硫前のゴム組成物では、適宜増減して用いられる溶剤の量は除外して表すものとする。加硫後のゴム組成物では、通常溶剤が蒸発などにより除去された状態となるので、加硫後のゴム組成物そのものの組成を表すものとする。以下の記載においても同様である。

【0014】ニトリルゴムおよび水素化ニトリルゴムの配合量のうち水素化ニトリルゴムの配合量は3～15重量%であることが好ましく、5～15重量%であることがさらに好ましい。水素化ニトリルゴムの配合量が3重量%以上において、耐熱性および耐水蒸気性の向上の効果が大きく、また、15重量%以下において、トルエンなどの有機溶剤に対する溶解性が良好であり、均質で強度の高いジョイントシートが得られ易い。

【0015】本発明で使用されるニトリルゴムおよび水素化ニトリルゴムとしては、アクリロニトリル含量が25～45重量%のニトリルゴムおよびアクリロニトリル含量が25～45重量%のニトリルゴムの水素化物が好ましく、例えば、日本ゼオン（株）製の、ニポール1041、ニポール1042、ニポール1043、ゼットポール2010、ゼットポール2020などの商品名で市販されているものを用いることができる。

【0016】本発明で使用されるニトリルゴムおよび水素化ニトリルゴスを併用したゴム成分は、トルエンなどの有機溶剤に溶解または膨潤させて用いることができる。例えば、本発明の配合比率に秤量したニトリルゴムと水素化ニトリルゴスを練りロールにより、ミキシングしながら素練り薄通し処理をしたのち、トルエンなどの有機溶剤に溶解または膨潤させて調製して用いることができる。

【0017】本発明のゴム組成物では、ゴム薬品として、ニトリルゴムおよび水素化ニトリルゴムなどに使用される公知のゴム薬品を使用することができる。例えば、硫黄、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、ステアリン酸、グアニジン系加硫促進剤、チアゾール系加硫促進剤、チオ尿素系加硫促進剤、チウラム系加硫促進剤、ジチオカルバメート系加硫促進剤、有機過氧化物などの加硫剤および加硫促進剤のほか老化防止剤などを併用して用いることもできる。本発明のゴム組成物中のゴム薬品

の配合量は2～8重量%であることが好ましい。

【0018】老化防止剤としては、アミン系の老化防止剤が特に好ましく使用できる。水素化ニトリルゴムの配合量が3～15重量%の範囲において、加硫剤および加硫促進剤とともに、アミン系の老化防止剤を1～3重量%の範囲で使用するにより、本発明の効果をさらに高めることができる。

【0019】本発明のゴム組成物に用いられる充填剤は特に限定されず、例えば、タルク、クレー、硫酸バリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、複合亜鉛華、グラファイト、シリカなどの充填剤を使用することができる。本発明のゴム組成物中の充填剤の配合量は30～80重量%であることが好ましい。

【0020】本発明のゴム組成物に用いられる基材繊維は特に限定されず、例えば、岩綿、ガラス繊維、炭素繊維、セラミック繊維、ウォラストナイトなどの無機繊維およびポリアクリロニトリル繊維、セルロース繊維、芳香族ポリアミド繊維、芳香族ポリアミド繊維から得られるパルプ、フェノール繊維などの有機繊維を使用することができる。また、これらの繊維は単独で、或いは2種以上を混合して使用することができる。なかでも、芳香族ポリアミド繊維および芳香族ポリアミド繊維から得られるパルプは、本発明のゴム組成物に用いられる基材繊維として好ましいものである。本発明のゴム組成物中の基材繊維の配合量は5～40重量%であることが好ましい。

【0021】本発明のゴム組成物およびジョイントシートの製造方法は特に限定されるものではない。通常の混練およびシート化工程を採用することができる。例えば、カレンダー加工によるジョイントシートの製造に際しては、前記の基材繊維、充填剤およびゴム薬品を、トルエンなどの有機溶剤に溶解または膨潤させたゴム成分とともに十分に混合を行い、さらに必要に応じて、エタノールなどの溶剤を混合して、ゴム組成物とすることができる。

【0022】次いで、得られたゴム組成物を、例えば、熱ロールと冷ロールからなるカレンダーロールに供給して、熱ロール表面に巻き付かせてシートを積層形成させながら、溶剤の除去およびゴム成分の加硫を行ない、最後にシートを切り出すことによりジョイントシートを製造することができる。本発明のゴム組成物は、ジョイントシートに限定されず、他の各種のゴム製品の製造にも用いることができる。

【0023】

【実施例】次に、実施例にて本発明を具体的に説明するが、これらの実施例によって本発明が限定されるものではない。

【0024】実施例1

(1) ゴム組成物の調製

ゴム組成物、具体的にはジョイントシート用コンパウンドは、以下のとおりにして製造した。MTIミキサー（月島機械（株）製、EM25B型、総容量30l）に、硫酸バリウム（バライト工業（株）製、商品名：硫酸バリウムUD）340g、複合亜鉛華（米庄石灰工業（株）製、商品名：マルチーZ）200g、炭酸カルシウム（米庄石灰工業（株）製、商品名：ミクロン200）400g、シリカ（日本シリカ工業（株）商品名：ニップシルER）260g、クレー（土屋カオリン工業（株）製、商品名：カタルポ）140g およびゴム薬品60g（亜鉛華21g、硫黄9g、テトラメチルチウラムジスルフィド（住友化学工業（株）製、商品名：ソクシノールTT）18g、ジベンゾチアジルスルフィド（住友化学工業（株）製、商品名：ソクシノールDM）6gおよびジフェニルグアニジン（住友化学工業（株）製、商品名：ソクシノールD）6g）を仕込み、アジテーター回転数200rpm、チョップー回転数3000rpmの条件下（以下、同じ回転数で混合）で1分間混合した。

【0025】次に、上記の工程で調製された混合物に、芳香族ポリアミドパルプ（日本アラミド（有）、商品名：トワロン1091）200gを添加し、3分間混合した後、予めトルエン1040gに溶解および膨潤させた水素化ニトリルゴム（日本ゼオン（株）製、商品名：ゼットポール2020）160gおよびニトリルゴム（日本ゼオン（株）製、商品名：ニポール1042）240gからなるゴム成分を加え、8分間混合した。次いで、さらにエタノール200gを加え、4分間混合してゴム組成物（以下、ジョイントシート用コンパウンドとすることがある。）を作成した。

【0026】（2）ジョイントシートの作製と評価
上記のようにして調製されたジョイントシート用コンパウンドを、熱ロール温度150℃、冷ロール温度15℃のカレンダーロールに供給し、熱ロール表面に巻き付かせて、厚さ約1.5mmのシートを成形（積層形成）した後、カレンダーロールを10分間継続運転してゴムを加硫させた後、シートを切り出してジョイントシートを得た。

【0027】得られたジョイントシートの物性を、JIS R3453に準拠した方法に従って求めたところ、

引張強さ1.51Kg/mm²、圧縮率8%、復元率66%で、柔軟性に優れ、割れもなく良好であった。（表1）

【0028】さらに、該ジョイントシートから得られた試験片を鉄製反応器中で、5Kg/cm²のスチーム（約150℃）に3日間通じた後に、JIS R3453に準拠した方法に従って物性を求めたところ、引張強さ1.25Kg/mm²で、柔軟性に優れ、割れもなく良好であった。（表1）

【0029】実施例2、3

水素化ニトリルゴムとニトリルゴムの配合比率を変えた他は実施例1と同様にしてジョイントシートを作成してその評価を行なった。結果を表1に示した。

【0030】比較例1

水素化ニトリルゴムを用いないで、ニトリルゴム（20重量%）のみを用いた他は実施例1と同様にしてジョイントシートを作成してその評価を行なった。結果を表1に示した。

【0031】実施例4

実施例1で、ゴム成分として、水素化ニトリルゴム100gとニトリルゴム300gを用い、クレーの使用量を100gとし、またゴム薬品としては、実施例1のゴム薬品60gに、アミン系の老化防止剤（住友化学工業（株）製、商品名：スミライザー9A）40gを追加して用いた他は、実施例1と同様にしてジョイントシートを作成してその評価を行なった。結果を表1に示した。

【0032】比較例2

比較例1で、クレーの使用量を100gとし、ゴム薬品としては、実施例4と同様にアミン系の老化防止剤40gを追加して用いた他は、比較例1と同様にしてジョイントシートを作成してその評価を行なった。結果を表1に示した。

【0033】表1から明らかなように、本発明のゴム組成物から得られるジョイントシートは、スチーム処理後においても、引張強さが高く、柔軟性も割れがなく良好である。他方、比較例に示した本発明のゴム組成物によらないジョイントシートは、スチーム処理後は、引張強さの低下が大きく、柔軟性に劣るものであった。

【0034】

【表1】

| | 実施例 | | | | 比較例 | |
|------------|-----|----|----|----|-----|----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 |
| ゴム配合量（重量%） | | | | | | |
| 水素化ニトリルゴム | 8 | 10 | 15 | 5 | 0 | 0 |
| ニトリルゴム | 12 | 10 | 5 | 15 | 20 | 20 |
| 老化防止剤 | — | — | — | 2 | — | 2 |

ジョイントシート物性

<常態物性>

| | | | | | | |
|-----------------------------|------|------|------|------|------|------|
| 引張強さ (kg /mm ²) | 1.51 | 1.55 | 1.55 | 1.58 | 1.67 | 1.70 |
| 圧縮率 % | 8 | 8 | 8 | 7 | 7 | 8 |
| 復元率 % | 66 | 63 | 63 | 67 | 68 | 68 |
| 柔軟性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

<耐スチーム性>

| | | | | | | |
|-----------------------------|------|------|------|------|------|------|
| 引張強さ (kg /mm ²) | 1.25 | 1.50 | 1.42 | 1.27 | 1.13 | 1.22 |
| 引張強さ減少率 % | 17 | 3 | 8 | 20 | 32 | 28 |
| 柔軟性 | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × |

柔軟性の記号の説明：

○は、割れが認められず、柔軟性に優れていることを表す。

×は、割れが生じ、柔軟性が劣ることを表す。

【0035】

【発明の効果】基材繊維として石綿を用いなくて耐熱性および耐水蒸気性が改良されたゴム組成物およびジョイントシートを提供することができる。すなわち、本発明のゴム組成物から、高温のスチーム処理後も、引張強さが高く、柔軟性にも優れているゴム製品、例えば、ジョ

イントシートを製造することができる。本発明のジョイントシートは、上記のような優れた性質を有するので、自動車や化学工業などの産業分野で用いられる各種の産業機械、装置などに利用されているガスケットの基材などの用途に有効に利用することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

F16J 15/10

識別記号

庁内整理番号

F I

F16J 15/10

技術表示箇所

Y